

BAKING CHIPPING-RESISTANCE COATING COMPOSITION

Publication number: JP6073310

Publication date: 1994-03-15

Inventor: WATABE YASUHISA; HIRAHARU AKIO; IKEDA YORINOBU; YONEKAWA YOSHIAKI

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Classification:

- international: *C09D5/00; C09D5/08; C09D201/00; C09D5/00; C09D5/08; C09D201/00; (IPC1-7): C09D5/00; C09D5/00; C09D5/08; C09D201/00*

- european:

Application number: JP19920245981 19920824

Priority number(s): JP19920245981 19920824; JP19920197486 19920702

Report a data error here

Abstract of JP6073310

PURPOSE:To provide a coating composition capable of forming a coating film which has excellent chipping resistance even when it is thin and can form a thick lightweight coating film which does not blister when baked at high temperatures and is excellent in smoothness. **CONSTITUTION:**This coating composition comprises 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) aqueous emulsion of a water-dispersible polymer of a glass transition temperature (Tg) of 30 deg.C or below and 10-400 pts.wt. powdery filler of a mean particle diameter of 10-100µm.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73310

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P S D	6904-4 J		
	P P T	6904-4 J		
	P P U	6904-4 J		
5/08	P Q E	6904-4 J		
201/00	P D C	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-245981	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地 2 丁目11番24号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 8 月24日	(72)発明者	渡部 康久 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-197486	(72)発明者	平春 晃男 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(32)優先日	平 4 (1992) 7 月 2 日	(72)発明者	池田 頼信 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 焼付型耐チップング塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 膜厚が薄くても耐チップング性の優れた被覆膜を形成することができ、厚い膜厚で塗布し高温下で焼付乾燥を行っても、膨れが発生せず、平滑性に優れた被覆膜を形成することができる焼付型耐チップング塗料組成物を提供する。

【構成】 ガラス転移温度 (T_g) が + 3 0 °C 以下である水分散性重合体エマルジョンを固形分換算で 1 0 0 重量部に対し、平均粒子径が 1 0 ~ 1 0 0 μ m の粉質充填剤 1 0 ~ 4 0 0 重量部を含有してなる焼付型耐チップング塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体のガラス転移温度(T_g)が $+30^{\circ}\text{C}$ 以下である水分散性重合体エマルジョンを固形分換算で100重量部に対し、平均粒子径が $10\sim 100\mu\text{m}$ の粉質充填剤10～400重量部を含有してなる焼付型耐チップング塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、焼付型耐チップング塗料組成物に関し、さらに詳細には金属あるいはプラスチックの表面に塗布されたのち、高温下で焼付乾燥されて被覆膜を形成し、前記表面をチップングから有効に保護する焼付型耐チップング塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、自動車に搭載されるガソリントankの表面においては、錆の発生を防止するために、鉛-スズ合金のメッキ処理が施されている。しかしながら、自動車の走行中において、撥ね上げられた小石などの衝撃によってメッキ処理された表面が損傷(チップング)を受けることがある。チップングが発生すると、ガソリントankは、その損傷部位から発生した錆により腐蝕されてしまう。

【0003】このようなチップングを防止する手段として、耐チップング性を有する被覆膜によって表面を保護することが知られている。耐チップング性を有する被覆膜としては、例えば水分散性アクリル樹脂(バインダー樹脂)にタルクや炭酸カルシウムなどの粉質充填剤を配合されてなる塗料組成物を、エアレス塗装などによって塗布し、 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ で焼付塗装することにより形成される被覆膜が提案されている(特開昭58-187469号公報参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の耐チップング塗料組成物においては、以下のような問題を有している。

①従来の耐チップング塗料組成物より形成される被覆膜において、良好な耐チップング性を発現させるためには、その膜厚を $300\sim 800\mu\text{m}$ 程度と厚くしなければならない。このような場合、多量の塗料組成物を複数回にわたって塗布する必要があり、作業性を含めコストの面から好ましいものではない。

②耐チップング性を向上させる手段として、塗料組成物におけるバインダー樹脂を増量(粉質充填剤を減量)することにより、形成される被覆膜の強度を高めることも考えられる。しかし、このような塗料組成物により形成される被覆膜には、膨れが発生しやすい。これは、塗料組成物におけるバインダー樹脂の割合が高いために、焼付乾燥の際における成膜速度ないし表面乾燥速度が速くなりすぎて、発生する水蒸気が外部へ抜けきれないからである。従って、バインダー樹脂を増量(粉質充填剤を

減量)する手段は、被覆膜における膨れを発生させるという問題を招くことから、耐チップング性を向上させるための手段として好適なものではない。

【0005】一方、被覆膜における膨れは、その膜厚が厚いほど発生しやすいものであり、従って膨れの発生を防止するためにも膜厚は薄くする方が好ましい。しかしながら、膜厚を薄くすることは、耐チップング性を低下させることになるので好ましくない。また、金属の熔接部分などにおいては、必然的に膜厚が厚くなってしまい、この熔接部分に形成された被覆膜に膨れが発生する場合がある。

【0006】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、その第1の目的は、膜厚が薄くても、耐チップング性の優れた被覆膜を形成することができる焼付型耐チップング塗料組成物を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、厚い膜厚で塗布し高温下で焼付乾燥を行っても、膨れが発生せず、平滑性に優れた被覆膜を形成することができる焼付型耐チップング塗料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、重合体のガラス転移温度(T_g)が $+30^{\circ}\text{C}$ 以下である水分散性重合体エマルジョンを固形分換算で100重量部に対し、平均粒子径が $10\sim 100\mu\text{m}$ の粉質充填剤10～400重量部を含有してなる焼付型耐チップング塗料組成物を提供するものである。

【0008】本発明に用いられる水分散性重合体エマルジョンは、重合体成分の T_g が $+30^{\circ}\text{C}$ 以下であれば特に制限されるものではない。水分散性重合体エマルジョンとしては、例えば共役ジエン(共)重合体ラテックス、天然ゴムラテックス、(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体エマルジョン、塩化ビニリデン(共)重合体ラテックス、塩化ビニル(共)重合体エマルジョン、酢酸ビニル(共)重合体エマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン、ポリエステル系エマルジョン、あるいはこれらのラテックスまたはエマルジョンに、官能基、例えばカルボキシル基、アミド基、水酸基、エポキシ基などを導入した変性ラテックスまたは変性エマルジョンなどを挙げることができる。好ましい水分散性重合体エマルジョンとしては、共役ジエン(共)重合体ラテックス、および(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体エマルジョンである。上記の水分散性重合体エマルジョンは、1種単独でまたは2種以上で混合して使用することができる。

【0009】上記の共役ジエン(共)重合体としては、具体的にはスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、クロロブレンラテックス、ポリブタジエンラテックスなどが挙げられる。

【0010】共役ジエン（共）重合体ラテックスの好ましい単量体成分とその組成割合は、共役ジエン単量体／芳香族ビニル単量体／他の共重合性単量体＝25～70／10～75／0～65重量％である。ここで、共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体は、下記に示した単量体が挙げられる。また、この他の共重合性単量体は、下記で示されている単量体のうち、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体以外の単量体が該当する。この好ましい他の共重合性単量体は、（メタ）アクリル酸、シアン化ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも1種である。

【0011】共役ジエン（共）重合体ラテックスのさらに好ましい単量体成分とその組成割合は、共役ジエン単量体／芳香族ビニル単量体／エチレン性不飽和酸単量体／他の共重合性単量体＝25～75／10～74.9／0.1～5／0～64.9重量％である。この共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体は、下記に示した単量体が挙げられる。また、この他の共重合性単量体は、下記に示した単量体のうち、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体以外の単量体が該当する。この好ましい他の共重合性単量体としては、（メタ）アクリル酸メチルおよび／またはシアン化ビニル単量体である。

【0012】上記の単量体成分とその組成割合からなる単量体を重合して得られる共役ジエン（共）重合体ラテックスを用いると、粉質充填剤との混合分散性に優れ、かつ本発明の目的の一段と優れた焼付型耐チップング塗料組成物が得られるので好ましい。

【0013】他方、（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョンの好ましい単量体成分とその組成割合は、（メタ）アクリル酸エステル／他の共重合性単量体＝10～100／90～0重量％である。この（メタ）アクリル酸エステルは、下記に示した単量体が挙げられる。また、他の共重合性単量体は、下記に示した単量体のうち、（メタ）アクリル酸エステル単量体と共役ジエン単量体以外の単量体が該当する。他の共重合性単量体としては、好ましくは芳香族ビニル単量体および／またはシアン化ビニル単量体である。

【0014】（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョンのさらに好ましい単量体成分とその組成割合は、（メタ）アクリル酸エステル単量体／芳香族ビニル単量体／他の共重合性単量体＝50～99／1～50／0～49重量％である。（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体は、下記に示した単量体が挙げられる。また、他の共重合性単量体は、下記に示された単量体のうち、（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体以外の単量体が該当する。他の共重合性単量体としては、好ましくはエチレン性不飽和酸単量体および／またはシアン化ビニル単量体である。

【0015】（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体

エマルジョンの特に好ましい単量体成分とその組成割合は、（メタ）アクリル酸エステル単量体／芳香族ビニル単量体／他の共重合性単量体＝50～99／0.9～49.9／0.1～15／0～49重量％である。（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体は、下記に示した単量体が挙げられる。他の共重合性単量体としては、下記に示される単量体のうち、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体以外の単量体が該当する。また、他の共重合性単量体としては、好ましくはエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステルおよび／またはシアン化ビニル単量体である。

【0016】上記の単量体成分とその組成割合の単量体を重合して得られる（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョンを用いると、粉質充填剤との混合分散性に優れ、かつ本発明の目的の一段と優れた焼付型耐チップング塗料組成物が得られる。

【0017】前記水分散性重合体エマルジョンに用いられる単量体としては、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、シアン化ビニル系単量体、エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、エチレン性不飽和酸単量体、エチレン性不飽和スルホン酸エステル単量体、エチレン性不飽和アルコール単量体およびそれらのエステル単量体、エチレン性不飽和エーテル単量体、エチレン性不飽和アミン単量体、エチレン性不飽和シラン単量体、ハロゲン化ビニル系単量体などが挙げられる。

【0018】共役ジエン単量体の具体例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 2-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、2-ブromo-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖および側鎖共役ヘキサジエンなどが挙げられる。好ましくは、1, 3-ブタジエンである。

【0019】芳香族ビニル単量体の具体例としては、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -エチルスチレン、 p -エチルスチレン、 α -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -アミノスチレン、 p -アセトキシスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、 α -ビニルナフタレン、1-ビニルナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム、2-ビニルフルオレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどが挙げられる。好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンである。

【0020】アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸

n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸n-ノニル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシルなどを例示することができる。これらのうち、炭素数4~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく、さらに好ましくはアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソノニルであり、特に好ましくはアクリル酸n-ブチルである。

【0021】メタクリル酸エステル単量体の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸n-ノニル、メタクリル酸イソノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどを例示することができる。これらのうち、炭素数4~12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0022】シアン化ビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロメタクリロニトリル、 α -メトキシメタクリロニトリル、シアン化ビニリデンなどを例示することができ、これらのうちアクリロニトリルが好ましい。

【0023】エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体の具体例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどを例示することができる。

【0024】エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシエチルアクリルアミド、N-ブトキシエチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-n-プロピオキシメチルアクリルアミド、N-n-プロピオキシメチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミドなどを例示する

ことができる。

【0025】エチレン性不飽和酸単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸、ビニルスルホン酸、イソブレンスルホン酸などのエチレン性不飽和スルホン酸などを例示することができる。エチレン性不飽和酸単量体は、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属やアンモニアなどによって中和されていてよい。

【0026】エチレン性不飽和スルホン酸エステル単量体の具体例としては、ビニルスルホン酸アルキル、イソブレンスルホン酸アルキルなどを例示することができる。

【0027】エチレン性不飽和アルコール単量体およびそれらのエステル単量体の具体例としては、アリルアルコール、メタアリルアルコール、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸アリル、カプロン酸メタアリル、ラウリン酸アリル、安息香酸アリル、アルキルスルホン酸ビニル、アルキルスルホン酸アリル、アリールスルホン酸ビニルなどを例示することができる。

【0028】エチレン性不飽和エーテル単量体の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテルなどを例示することができる。

【0029】エチレン性不飽和アミン単量体の具体例としては、ビニルジメチルアミン、ビニルジエチルアミン、ビニルジフェニルアミン、アリルジメチルアミン、メタアリルジエチルアミンなどを例示することができる。

【0030】エチレン性不飽和シラン単量体の具体例としては、ビニルトリエチルシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルアリルクロロシラン、ビニルトリクロロシランなどを例示することができる。

【0031】ハロゲン化ビニル系単量体の具体例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、1,2-ジクロロエチレン、臭化ビニル、臭化ビニリデン、1,2-ジブロモエチレンなどを例示することができる。

【0032】本発明に使用される以上の水分散性重合体エマルジョンは、該エマルジョンを構成する重合体のガラス転移温度(T_g)が、+30℃以下、好ましくは+25~-90℃、さらに好ましくは+25~-55℃である。このガラス転移温度(T_g)が+30℃を超えると、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に、クラックが生じ平滑性のある被覆膜が形成されない。このガラス転移温度は、例えばSBRラテックスを例にとると、1,3-ブタジエンとスチレンの比率を変更することによって容易に調整することができる。

【0033】なお、ガラス転移温度(T_g)は、下記式

により計算された値である。

$$1/Tg = \sum [W(i)/Tg(i)]$$

〔式中、 $W(i)$ は重合体の単量体 (i) の重量分率、 $Tg(i)$ は単量体 (i) の単独重合体の Tg を絶対温度で表した値である。〕

【0034】また、代表的な単独重合体のガラス転移温度は、次のとおりである。

ポリ(1,3-ブタジエン)=-90℃、ポリスチレン=+100℃、ポリメタクリル酸メチル=+105℃、ポリメタクリル酸=+228℃、ポリイタコン酸=+283℃、ポリアクリル酸=+106℃、ポリアクリロニトリル=+103℃、ポリアクリル酸2-エチルヘキシル=-70℃、ポリアクリル酸ブチル=-55℃。

【0035】本発明における水分散性重合体エマルジョンの平均粒子径は、通常、0.03~0.5 μ m、好ましく0.08~0.5 μ m、さらに好ましくは0.1~0.4 μ mである。平均粒子径が0.03 μ m未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合、膨れが生じ平滑性のある被覆膜が形成されない。一方、0.5 μ mを超えると、基材との密着性が劣り、それによって十分な耐チップングが得られない。ここで、水分散性重合体エマルジョンの平均粒子径は、電子顕微鏡により100個の粒子の数平均をとって、平均粒子径とした。

【0036】次に、本発明の焼付型耐チップング塗料組成物に含有される粉質充填剤は、その平均粒子径が大きいために、塗膜中の水の抜け道を与える充填剤であり、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に膨れが発生しなくなり、それによって十分な耐チップングを有する被覆膜を形成するものである。この粉質充填剤の具体例としては、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、カオリン、硫酸バリウム、グラファイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、シリカ、ゴム粉末、ガラスフレーク、少なくとも表面が多孔質で二酸化ケイ素を主成分とするもの、例えばケイソウ土などの非繊維状の充填剤を挙げることができ、これらは単独であるいは2種以上併用される。これらの粉質充填剤のうち、ケイソウ土および水酸化アルミニウムが特に好ましい。ケイソウ土については、 SiO_2 が80重量%以上含有されるものであり、また水酸化アルミニウムについては $Al_2(OH)_3$ が80重量%以上含有されているものである。

【0037】この粉質充填剤の平均粒子径は、10~100 μ m、好ましくは15~70 μ mである。10 μ m未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成すると膨れが生じやすくなり、一方100 μ mを超えると、被覆膜の表面の凹凸が生じ平滑性のある被覆膜が形成されない。上記範囲の平均粒子径を有する粉質充填剤を使用することにより、本発明の目的を達成することが可能となる。なお、粉質充填剤の平均粒子径の測定は、公知の方法により求めることができる。

【0038】本発明の焼付型耐チップング塗料組成物に

おける粉質充填剤の配合量は、水分散性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、10~400重量部、好ましくは15~300重量部、さらに好ましくは20~250重量部である。10重量部未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に膨れが発生しやすくなり、一方400重量部を超えると、被覆膜の表面に凹凸が生じ平滑性のある被覆膜が形成されず、また基材との密着性が劣りそれによって十分な耐チップング性を得ることができない。

【0039】なお、粉質充填剤の含有量は、粉質充填剤の種類や水分散性重合体エマルジョンの種類によって好ましい範囲が異なる。以下、代表的な粉質充填剤について、好ましい含有量および特に好ましい含有量を示す。

①ケイソウ土；好ましくは10~150重量部、特に好ましくは10~100重量部

②水酸化アルミニウム；好ましくは10~200重量部、特に好ましくは10~150重量部

③タルク；好ましくは10~200重量部、特に好ましくは10~180重量部

④カオリン；好ましくは10~150重量部、特に好ましくは10~100重量部

好ましい粉質充填剤の組成割合は、ケイソウ土2~80重量%、さらに好ましくは2~40重量%、他の粉質充填剤98~20重量%、さらに好ましくは98~60重量%である。この組成割合の粉質充填剤を用いると、本発明の目的の一段と優れたものが得られる。

【0040】なお、粉質充填剤の組み合わせとしては、最も優れたものとしてケイソウ土と水酸化アルミニウムを併用する場合が挙げられる。この場合、粉質充填剤における両者の使用割合は、ケイソウ土10~80重量%、好ましくは15~70重量%、さらに好ましくは20~60重量%、特に好ましくは30~50重量%、水酸化アルミニウム90~20重量%、好ましくは85~30重量%、さらに好ましくは80~40重量%、特に好ましくは70~50重量%である。粉質充填剤として、ケイソウ土と水酸化アルミニウムを併用することにより、水分散性重合体エマルジョンの分散性および膜厚の厚い被覆膜を形成するという効果が得られる。

【0041】また、本発明の焼付型耐チップング塗料組成物の固形分濃度は、通常、60~85重量%、好ましくは65~80重量%程度である。

【0042】本発明の焼付型耐チップング塗料組成物には、必要に応じて平均粒子径が10 μ m未満の前記以外の他の粉質充填剤（以下「他の粉質充填剤」という）や繊維状充填剤などの他の充填剤が含有されていてもよい。ここで、平均粒子径が10 μ m未満の他の粉質充填剤としては、例えばクレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、ケイソウ土、グラファイト、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、シリカ、ゴム粉末、ガラスフレーク、ペントナイトなどを挙げることができ、これらは単独で

あるいは2種以上混合して用いることができる。この他の粉質充填剤を併用させると、基板との密着性が向上し、また焼付型耐チップング塗料組成物の塗布時に、塗布機のノズル詰まりが少なくなる。一方、含有量が多すぎると、耐チップング性が損なわれる。これらの効果を十分に発揮させるためには、他の粉質充填剤の含有量は、水分散性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、好ましくは3~300重量部、さらに好ましくは5~200重量部、特に好ましくは10~150重量部である。

【0043】また、必要に応じて用いられる繊維状充填剤は、耐チップング性を向上させるが、含有量が多くなりすぎると塗布時に塗布機のノズル詰まりの原因となる。繊維状充填剤の添加効果を十分に発揮させるためには、繊維形状のものであれば特に限定されるものではなく、例えばカーボンファイバー、ロックウール、繊維状チタン酸カリウム、繊維状硫酸マグネシウム、アタパルジャイト、ワラストナイト、繊維状硫酸バリウム、アスベスト、バルブなどを挙げることができる。繊維状充填剤の含有量は、水分散性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、好ましくは5~80重量部、さらに好ましくは10~80重量部である。この割合が5重量部未満では、形成される被覆膜が十分な耐チップング性を有するものとはならない場合があり、一方80重量部を超えると組成物中に分散剤や水を多く使用せねばならず、形成される被覆膜に膨れが発生しやすくなる。

【0044】さらに、本発明の焼付型耐チップング塗料組成物には、上記の配合物以外に、遅延凝固剤などの感熱性を有する添加剤、カーボンブラック、有機顔料などの着色顔料、防錆顔料、分散剤、消泡剤、増粘剤などの添加剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルセロソルブなどの有機溶剤などが含有されているもよい。

【0045】本発明の焼付型耐チップング塗料組成物を用いて耐チップング性を有する被覆膜を形成する方法としては、まず金属表面などの被塗布面に、エアスプレー装置またはエアレススプレー装置により、本発明の組成物を塗布する。次いで、例えば80~120℃の温度で10~30分間、焼付乾燥することによって、組成物を硬化させて被覆膜を形成する。このようにして形成された被覆膜は、100~300μm程度の薄い膜厚のものであっても、十分な耐チップング性を有するものである。また、膜厚を800~1,000μm程度と厚くしても、形成される被覆膜の膨れの不良現象は大幅に改善される。さらに、形成される被覆膜は、金属表面やプラスチック表面に対する密着性が大きいものである。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。なお、実施例中、部および%は、重量基準で

ある。

【0047】実施例1

表1に示す配合処方に従って、ポリアクリル酸エステルラテックス（水分散性重合体エマルジョン、単量体重量組成；アクリル酸ブチル／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル／アクリル酸=13／5／79／3、以下「PAラテックス」と略記することがある）に、このラテックスの固形分100部に対してヘキサメタリン酸ナトリウム（分散剤）1.5部、消泡剤KM-71（信越化学工業（株）製、ジメチルポリシロキサンに白色充填剤を配合したエマルジョン）0.5部と、水10部とを添加し、混合機にて攪拌しながら粉質充填剤であるケイソウ土（昭和化学工業（株）製、ラヂオライト#900）50部、水酸化アルミニウム（住友化学（株）製、C-325）50部および炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、R重炭）100部を徐々に添加し、この系を十分に攪拌して本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物1」という）を製造した。この組成物の固形分濃度は、75%であった。

【0048】実施例2

表1に示す配合処方に従って、ケイソウ土の平均粒子径が30μmのものに代えて13μmのもの（昭和化学工業（株）製、ラヂオライト#100）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物2」という）を製造した。

【0049】実施例3

表1に示す配合処方に従って、水酸化アルミニウムの平均粒子径が30μmのものに代えて15μmのもの（住友化学（株）製、C-315）を使用し、炭酸カルシウムの使用量を150部とした以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物3」という）を製造した。

【0050】実施例4

表1に示す配合処方に従って、炭酸カルシウムの平均粒子径が30μmのものに代えて5μmのもの（丸尾カルシウム（株）製、スーパー#2000、以下「#2000」と略記することがある）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物4」という）を製造した。

【0051】実施例5

表1に示す配合処方に従って、ポリアクリル酸エステルラテックスに代えて、スチレン／ブタジエン共重合体ラテックス（単量体重量組成；スチレン／ブタジエン／メタクリル酸／アクリル酸=47／50／2／1、以下「SBRラテックス」と略記することがある）を用い、水酸化アルミニウムの使用量を100部とした以外は、実施例1と同様にして本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物5」という）を製造した。

【0052】実施例6

表1に示す配合処方に従って、ポリアクリル酸エステル

ラテックスに代えて、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体ラテックス（単体重組成；メタクリル酸メチル/ブタジエン/メタクリル酸/アクリル酸=47/50/2/1、以下「MBRラテックス」ということがある）を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物6」という）を製造した。

*

*【0053】実施例7

粉質充填剤として、平均粒子径30 μ mの水酸化アルミニウム（C-325）を200部用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物7」という）を製造した。

【0054】

【表1】

	Tg ℃	平均 粒子 径 μ m	実 施 例						
			1	2	3	4	5	6	7
配合処方（部）									
PAラテックス	-30	0.25	100	100	100	100	-	-	100
SBRラテックス	-20	0.2	-	-	-	-	100	-	-
MBRラテックス	-18	0.2	-	-	-	-	-	100	-
ヘキサメタリン 酸ナトリウム	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
消泡剤KM-71	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ケイソ土（#900）	-	30	50	-	50	50	50	50	-
＃（#100）	-	13	-	50	-	-	-	-	-
水酸化アルミニ ウム；（C-325）	-	30	50	50	-	50	50	100	200
＃（C-315）	-	15	-	-	50	-	-	-	-
炭酸カルシウム （R重炭）	-	15	100	100	150	-	100	100	-
＃（#2000）	-	5	-	-	-	100	-	-	-
水	-	-	10	10	15	10	10	15	10
固形分濃度（%）	-	-	75	75	75	75	75	75	75

【0055】比較例1

表2に示す配合処方に従って、ポリアクリル酸エステルラテックスのガラス転移温度-30℃に代えて、ガラス転移温度+50℃のものを用いた以外は、実施例1と同様にして焼付型耐チップング塗料組成物（以下「比較塗料組成物1」という）を製造した。

【0056】比較例2

表2に示す配合処方に従って、粉質充填剤として、平均粒子径5 μ mの炭酸カルシウム（スーパー#2000）を200部を用いた以外は、実施例1と同様にして焼付

型耐チップング塗料組成物（以下「比較塗料組成物2」という）を製造した。

【0057】比較例3

粉質充填剤として、ケイソ土（#900）100部、水酸化アルミニウム（C-325）100部、炭酸カルシウム（R重炭）300部を用いた以外は、実施例1と同様にして、本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「比較塗料組成物3」という）を製造した。

【0058】

【表2】

	Tg ℃	平均粒 子径 (μm)	比 較 例		
			1	2	3
配合処方(部)					
ポリアクリル酸エステルラテックス(固形分換算)	-30	0.25	-	100	100
〃	+50	0.25	100	-	-
〃	-30	0.05	-	-	-
ヘキサメタリン酸ナトリウム(分散剤)	-	-	1.5	1.5	1.5
KM-71 (消泡剤)	-	-	0.5	0.5	0.5
ケイソウ土(#900)	-	30	50	-	100
水酸化アルミニウム(C-325)	-	50	50	-	100
炭酸カルシウム(R重炭)	-	15	100	-	300
〃 (スーパー#2000)	-	5	-	200	-
水	-	-	10	10	70
固形分濃度(%)	-	-	75	75	65

【0059】試験例1(耐チッピング性の評価)

以上のようにして得られた塗料組成物1~7および比較塗料組成物1~3の各々を、エアレススプレー装置により、ターンシート板(鉛-スズメッキ処理された鋼板)上に塗布した。次いで、室温で10分間放置したのち、100℃で10分間、さらに130℃で20分間焼付乾燥することにより、各塗料組成物を硬化させ、ターンシート板に膜厚100 μm の被覆膜および膜厚200 μm の被覆膜をそれぞれ形成した。各塗料組成物により形成された被覆膜について、それぞれ耐チッピング性の評価を行った。評価方法としては、まず内径20mmの塩化ビニル製パイプを、被覆膜が形成されたターンシート板

に対して60度の角度に伸びるように配置し、次いでM4ナットを、2mの高さから前記パイプ内を通して連続的に被覆膜に落下させ、ターンシート板の素地が露出した時点におけるM4ナットの総重量(kg)を測定することにより行った。結果を表3に示す。

【0060】試験例2(焼付性の評価)

試験例1と同様にして各塗料組成物の塗布および焼付乾燥を行い、ターンシート板上に膜厚1,000 μm の被覆膜を形成し、各被覆膜について、膨れの発生状況を観察した。結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

塗料組成物種類	耐チップング性 M4ナットの総重量(kg)		焼付性 (膨れの発生 状況) (1,000 μ m)
	100 μ m	200 μ m	
塗料組成物1	4	20	認められない
塗料組成物2	3	18	認められない
塗料組成物3	3	20	認められない
塗料組成物4	4	25	認められない
塗料組成物5	5	18	認められない
塗料組成物6	5	18	認められない
塗料組成物7	5	22	認められない
比較塗料組成物1	2.5	15	著しく発生
比較塗料組成物2	2	15	著しく発生
比較塗料組成物3	2	8	著しく発生

【0062】表3の結果から明らかなように、塗料組成物1～7により形成された被覆膜は、その膜厚が100～200 μ mと薄い場合でも、優れた耐チップング性を有するものである。また、その膜厚が1,000 μ mと厚い場合でも、膨れの発生は認められない。さらに、形成された被覆膜は、いずれも平滑性に優れたものであった。

【0063】これに対し、比較塗料組成物1により形成された被覆膜は、ポリアクリル酸エステルラテックスのガラス転移温度が+50℃と高いために、膨れ、クラックの発生が顕著に認められる。比較塗料組成物2により形成された被覆膜は、粉質充填剤の平均粒子径が本発明の下限を下回る炭酸カルシウム（スーパー2000）のみを用いた例であり、膨れ、クラックの発生が顕著に認められる。比較塗料組成物3により形成された被覆膜は、粉質充填剤の添加量が本発明の範囲を超える例であり、膨れ、クラックが顕著に認められ、かつ基板との密*

*着性が低下し、耐チップング性が劣る。

【0064】

20 【発明の効果】本発明の焼付型耐チップング塗料組成物によれば、耐チップング性の優れた被覆膜を形成することができる。また、形成された被覆膜は、その膜厚が薄い場合でも、十分な耐チップング性を有するので、作業性を含めコストの面からも好ましいものである。また、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合であっても、被覆膜には膨れが発生せず、平滑性の優れたものとなる。従って、耐チップング性を一層向上させることも可能であり、さらに金属の溶接部分のように必然的に膜厚が厚くなる部分などにおいても適用可能である。

30 【0065】本発明の焼付型耐チップング塗料組成物により形成される被覆膜は、金属あるいはプラスチックの表面をチップングから有効に保護することができ、例えば自動車のガソリタンクの表面や底板を保護するものとして好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 米川 芳明

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073310

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

C09D 5/00

C09D 5/00

C09D 5/08

C09D201/00

(21)Application number : 04-245981

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 24.08.1992

(72)Inventor : WATABE YASUHISA
HIRAHARU AKIO
IKEDA YORINOBU
YONEKAWA YOSHIAKI

(30)Priority

Priority number : 04197486 Priority date : 02.07.1992 Priority country : JP

(54) BAKING CHIPPING-RESISTANCE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coating composition capable of forming a coating film which has excellent chipping resistance even when it is thin and can form a thick lightweight coating film which does not blister when baked at high temperatures and is excellent in smoothness.

CONSTITUTION: This coating composition comprises 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) aqueous emulsion of a water-dispersible polymer of a glass transition temperature (T_g) of 30° C or below and 10-400 pts.wt. powdery filler of a mean particle diameter of 10-100μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The chipping-proof [printing type] coating constituent which comes to contain the **** bulking agent 10 whose mean particle diameter is 10-100 micrometers to the 100 weight sections in solid content conversion about the water-dispersion polymer emulsion whose glass transition temperature (Tg) of a polymer is +30 degrees C or less - the 400 weight sections.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] After this invention is further applied to a detail on the front face of a metal or plastics about a chipping-proof [printing type] coating constituent, printing desiccation is carried out under an elevated temperature, and it forms the covering film, and relates to the chipping-proof [printing type] coating constituent which protects said front face from a chipping effectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, in the front face of the gas tank carried in an automobile, in order to prevent generating of rust, plating processing of a lead-tin alloy is performed. However, the front face plating processing was carried out [the front face] by the impact of the pebble eliminated during transit of an automobile may receive damage (chipping). Generating of a chipping will corrode a gas tank with the rust generated from the damage part.

[0003] Protecting a front face as a means to prevent such a chipping, with the covering film which has chipping-proof nature is known. As covering film which has chipping-proof nature, the coating constituent with which it comes to blend *** bulking agents, such as talc and a calcium carbonate, with water dispersion acrylic resin (binder resin), for example is applied by an airless spray etc., and the covering film formed by carrying out baking finish at 80-120 degrees C is proposed (refer to JP.58-187469.A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the conventional chipping-proof coating constituent, it has the following problems.

** In the covering film formed from the conventional chipping-proof coating constituent, in order to make good chipping-proof nature discover, the thickness must be thickened with about 300-800 micrometers. In such a case, it is necessary to apply a lot of coating constituents over multiple times, and is not desirable from the field of cost including workability.

** Raising the reinforcement of the covering film formed is also considered by increasing the quantity of the binder resin in a coating constituent as a means which raises chipping-proof nature (the quantity of a *** bulking agent being decreased). However, on the covering film formed with such a coating constituent, it is easy to generate bulging. This is because the rate of the binder resin in a coating constituent is high, so the membrane formation rate thru/or surface rate of drying in the case of printing desiccation becomes quick too much and the generated steam cannot finish falling out to the exterior. Therefore, since the means which increases the quantity of binder resin (the quantity of a *** bulking agent is decreased) causes the problem of generating bulging in the covering film, it is not suitable as a means for raising chipping-proof nature.

[0005] It is more desirable to make thickness thin on the other hand, also in order to generate, so that the thickness is thick, and for bulging in the covering film to be that of *****, therefore to prevent generating of bulging. However, since chipping-proof nature is made to fall, it is not desirable to make thickness thin. Moreover, in a metal soldering part etc., bulging may occur on the covering film with which thickness was inevitably formed in this soldering part by

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/12/06

JP.06-073310A [DETAILED DESCRIPTION]

3/10 ページ

acrylic ester (meta) // 90 - 0 % of the weight. The monomer which showed this (meta) acrylic ester below is mentioned. Moreover, monomers other than an acrylic ester (meta) monomer and a conjugated diene monomer correspond among the monomers which showed other copolymeric monomers below. As other copolymeric monomers, they are an aromatic series vinyl monomer and/or a vinylicyanide monomer preferably.

[0014] (Meta) Still more desirable monomer component and its presentation rate of an acrylic ester (**) polymer emulsion are copolymeric monomer = 50-99 besides acrylic ester (meta) monomer / aromatic series vinyl monomer // 50 / 0 - 49 % of the weight. [1-50] (Meta) The monomer which showed the acrylic ester monomer and the aromatic series vinyl monomer below is mentioned. Moreover, monomers other than an acrylic ester (meta) monomer and an aromatic series vinyl monomer correspond among the monomers other copolymeric monomers were indicated to be below. As other copolymeric monomers, they are an ethylene nature partial saturation acid monomer and/or a vinylicyanide monomer preferably.

[0015] (Meta) Especially the desirable monomer component and its desirable presentation rate of an acrylic ester (**) polymer emulsion are copolymeric monomer = 50-99 besides acrylic ester (meta) monomer / aromatic series vinyl monomer // 49.9 / 15 / 0 - 49 % of the weight. [0.9-49.9] [0.1-15] (Meta) The monomer which showed the acrylic ester monomer, the aromatic series vinyl monomer, and the ethylene nature partial saturation acid monomer below is mentioned. As other copolymeric materials, monomers other than a conjugated diene monomer, an aromatic series vinyl monomer, and an ethylene nature partial saturation acid monomer correspond among the monomers shown below. Moreover, as other copolymeric monomers, they are ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid hydroxyalkyl ester and/or a vinylicyanide monomer preferably.

[0016] If the acrylic ester (**) polymer emulsion obtained by carrying out the polymerization of the monomer of the presentation rate to the above-mentioned monomer component (meta) is used, the chipping-proof [printing type] coating constituent which was excellent in mixed dispersibility with a *** bulking agent, and was excellent in the purpose of this invention much more will be obtained.

[0017] As a monomer used for said water-dispersion polymer emulsion A conjugated diene monomer, an aromatic series vinyl monomer, an acrylic ester monomer, A methacrylic ester monomer, a vinylicyanide system monomer, an ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid hydroxyalkyl ester monomer. An ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid amide monomer, an ethylene nature partial saturation acid monomer. An ethylene nature partial saturation sulfonate monomer, ethylene nature unsaturated alcohol monomers and those ester monomers, an ethylene nature partial saturation ether monomer, an ethylene nature partial saturation amine monomer, an ethylene nature partial saturation silane monomer, a halogenation vinyl system monomer, etc. are mentioned.

[0018] As an example of a conjugated diene monomer, 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 2-neopentyl-1,3-butadiene, 2-chloro-1,3-butadiene, 1,2-dichloro-1,3-butadiene, 2,3-dichloro-1,3-butadiene, 2-BUROMO-1,3-butadiene, 2-cyano-1,3-butadiene, permutation straight chain conjugation pentadienes, a straight chain, side-chain conjugation hexadiene, etc. are mentioned. Preferably, it is 1,3-butadiene.

[0019] As an example of an aromatic series vinyl monomer, alpha-methyl-styrene, o-methyl styrene, p-methyl styrene, m-ethyl styrene, p-ethyl styrene, alpha-chloro styrene, p-chloro styrene, p-methoxy styrene, p-amino styrene, p-acetoxy styrene, styrene sulfonic-acid sodium, alpha-vinyl naphthalene, and 1-vinyl naphthalene-4-sulfonic-acid sodium, 2-vinyl fluorene, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, etc. are mentioned. Preferably, they are styrene, alpha methyl styrene, and p-methyl styrene.

[0020] As an example of an acrylic ester monomer, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic-acid pentyl, acrylic-acid hexyl, acrylic-acid heptyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid octyl, acrylic-acid n-nonyl, acrylic-acid iso nonyl, acrylic-acid DESHIRU, acrylic-acid undecyl, acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid n-amy, acrylic-acid lauryl, acrylic-acid benzyl, acrylic-acid cyclohexyl, etc. can be illustrated. The acrylic-acid alkyl ester which has the alkyl group of carbon numbers 4-12 is an ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, and

becoming thick.

[0006] This invention was made against the background of the technical problem of said conventional technique, and the 1st purpose is in offering the chipping-proof [printing type] coating constituent which can form the covering film which was excellent in chipping-proof nature, even if thickness is thin. Moreover, even if it applies the 2nd purpose of this invention by thick thickness and it performs printing desiccation under an elevated temperature, bulging does not occur but it is to offer the chipping-proof [printing type] coating constituent which can form the covering film excellent in smooth nature.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the chipping-proof [printing type] coating constituent which comes to contain the *** bulking agent 10 whose mean particle diameter is 10-100 micrometers to the 100 weight sections in solid content conversion about the water-dispersion polymer emulsion whose glass transition temperature (T_g) of a polymer is +30 degrees C or less - the 400 weight sections.

[0008] The water-dispersion polymer emulsion used for this invention will not be restricted especially if T_g of a polymerization body constituent is less than [+30 degree C]. As a water-dispersion polymer emulsion, a denaturation latex or a denaturation emulsion etc. which introduced the functional group, for example, a carboxyl group, the amide group, the hydroxyl group, the epoxy group, etc. into a conjugated diene (**) polymer latex, natural rubber latex, an acrylic ester (meta) (**) polymer emulsion, a vinyldiene-chloride (**) polymer latex, a vinyl chloride (**) polymer emulsion, a vinyl acetate (**) polymer emulsion, a polyurethane system emulsion, polyester system emulsions, these latexes, or an emulsion can be mentioned, for example. As a desirable water-dispersion polymer emulsion, they are a conjugated diene (**) polymer latex and (meta) an acrylic ester (**) polymer emulsion. The above-mentioned water-dispersion polymer emulsion is independent one sort, or can be mixed and used by two or more sorts.

[0009] As the above-mentioned conjugated diene (**) polymer, a styrene-butadiene copolymer latex, a methyl methacrylate-butadiene copolymer latex, an acrylonitrile-butadiene copolymer latex, a chloroprene latex, a polybutadiene latex, etc. are specifically mentioned.

[0010] The desirable monomer component and its desirable presentation rate of a conjugated diene (**) polymer latex are copolymeric monomer = 25-70 besides conjugated diene monomer / aromatic series vinyl monomer // 75 / 0 - 65 % of the weight. [10-75] Here, the monomer which showed the conjugated diene monomer and the aromatic series vinyl monomer below is mentioned. Moreover, monomers other than a conjugated diene monomer and an aromatic series vinyl monomer correspond among the monomers other copolymeric monomers are indicated to be below. This desirable copolymeric monomer of other is at least one sort chosen from an acrylic acid (meta), a vinylicyanide monomer, and acrylic ester (meta).

[0011] Still more desirable monomer component and its presentation rate of a conjugated diene (**) polymer latex are copolymeric monomer = 25-75 besides conjugated diene monomer / aromatic series vinyl monomer / ethylene nature partial saturation acid monomer // 74.9 / 5 / 0 - 64.9 % of the weight. [10-74.9] [0.1-5] The monomer which showed this conjugated diene monomer, the aromatic series vinyl monomer, and the ethylene nature partial saturation acid monomer below is mentioned. Moreover, monomers other than a conjugated diene monomer, an aromatic series vinyl monomer, and an ethylene partial saturation acid monomer correspond among the monomers which showed other copolymeric monomers below. As this desirable copolymeric monomer of other, they are a methyl acrylate (meta) and/or a vinylicyanide monomer.

[0012] If the conjugated diene (**) polymer latex obtained by carrying out the polymerization of the monomer which consists of an above-mentioned monomer component and its above-mentioned presentation rate is used, since the chipping-proof [printing type] coating constituent which was excellent in mixed dispersibility with a *** bulking agent, and was excellent in the purpose of this invention much more will be obtained, it is desirable.

[0013] On the other hand, the desirable monomer component and its desirable presentation rate of an acrylic ester (meta) (**) polymer emulsion are copolymeric monomer = 10-100 besides

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/12/06

JP.06-073310A [DETAILED DESCRIPTION]

4/10 ページ

acrylic-acid iso nonyl desirable still more preferably among these, and it is acrylic-acid n-butyl especially preferably.

[0021] As an example of a methacrylic ester monomer A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, Methacrylic-acid isobutyl, methacrylic-acid pentyl, methacrylic-acid hexyl, Methacrylic-acid heptyl, 2-ethylhexyl methacrylate, methacrylic-acid octyl, Methacrylic-acid n-nonyl, methacrylic-acid iso nonyl, methacrylic-acid DESHIRU, Methacrylic-acid undecyl, methacrylic-acid dodecyl, methacrylic-acid n-amy, methacrylic-acid isoamy, methacrylic-acid lauryl, methacrylic-acid benzyl, cyclohexyl methacrylate, etc. can be illustrated. The alkyl methacrylate ester which has the alkyl group of carbon numbers 4-12 is [among these] desirable.

[0022] As an example of a vinylicyanide system monomer, acrylonitrile, alpha-chloro acrylonitrile, alpha-methoxy acrylonitrile, a methacrylonitrile, alpha-chloro methacrylonitrile, alpha-methoxy methacrylonitrile, cyanidation vinylidene, etc. can be illustrated, and acrylonitrile is [among these] desirable.

[0023] As an example of an ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid hydroxyalkyl ester monomer, hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxy butyl acrylate, hydroxy butyl methacrylate, etc. can be illustrated.

[0024] As an example of an ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid amide monomer Acrylamide, methacrylamide, N-butoxy methacrylamide, N-butoxy methyl methacrylamide, N-butoxy ethyl acrylamide, N-butoxy ethyl methacrylamide, N-methoxymethyl acrylamide, N-methoxymethyl methacrylamide, N-n-PUROPI oxymethyl methacrylamide, N-n-PUROPI oxymethyl methacrylamide, N-methylacrylamide, N-methyl methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N, and N-dimethyl methacrylamide, N, and N-diethyl acrylamide, N, and N-diethyl methacrylamide etc. can be illustrated.

[0025] As an example of an ethylene nature partial saturation acid monomer, ethylene nature partial saturation sulfonic acids, such as ethylene nature unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, an anhydrous fumaric acid, a maleic acid, and a maleic anhydride, a vinyl sulfonic acid, and an isoprene sulfonic acid, etc. can be illustrated. The ethylene nature partial saturation acid monomer may be neutralized by alkali metal, ammonia, etc., such as sodium and a potassium.

[0026] As an example of an ethylene nature partial saturation sulfonate monomer, vinyl sulfonic-acid alkyl, isoprene sulfonic-acid alkyl, etc. can be illustrated.

[0027] As an example of ethylene nature unsaturated alcohol monomers and those ester monomers, allyl alcohol, meta-allyl alcohol, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, stearic acid vinyl, benzoic-acid vinyl, an acetic-acid allyl compound, a caproic-acid meta-allyl compound, a lauric-acid allyl compound, allyl benzoate, alkyl sulfonic-acid vinyl, an alkyl sulfonic-acid allyl compound, aryl sulfonic-acid vinyl, etc. can be illustrated.

[0028] As an example of an ethylene nature partial saturation ether monomer, the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, the methyl allyl compound ether, the ethyl allyl compound ether, etc. can be illustrated.

[0029] As an example of an ethylene nature partial saturation amine monomer, vinyl dimethylamine, vinyl diethylamine, a vinyl diphenylamine, allyl compound dimethylamine, meta-allyl compound diethylamine, etc. can be illustrated.

[0030] As an example of an ethylene nature partial saturation silane monomer, a vinyl triethyl silane, methylvinyl dichlorosilane, dimethyl allyl compound chlorosilane, vinyl trichlorosilane, etc. can be illustrated.

[0031] As the example of a halogenation vinyl system monomer - a vinyl chloride, a vinylidene chloride, 1,2-dichloroethylene, vinyl bromide, and bromination - vinylidene, 1, and 2-dibromo ethylene etc. can be illustrated.

[0032] The glass transition temperature (T_g) of the polymer with which the water-dispersion polymer emulsion of the more than used for this invention constitutes this emulsion - +30 degrees C or less - desirable - +25 - 90 degrees C is +25 - 55 degree C still more preferably. It is also desirable to have a glass transition temperature (T_g) lower than 30 degrees C, thus forming this

film of thickness, the covering film which a crack arises and has smooth nature is not formed.

This glass transition temperature can be easily adjusted by changing the ratio of 1,3-butadiene and styrene, if for example, an SBR latex is taken for an example.

[0033] In addition, glass transition temperature (T_g) is the value calculated by the following type: $1/T_g = \sum W(i)/T_g(i)$

It is the value as which $W(i)$ expressed T_g of the homopolymer of a monomer (i) with the weight fraction of the monomer (i) of a polymer among [type, and $T_g(i)$ expressed it in absolute temperature.]

[0034] Moreover, the glass transition temperature of a typical homopolymer is as follows.

Poli (1,3-butadiene) = 90 degree C, polystyrene = 100 degree C, polymethyl-methacrylate = 105 degree C, polymethacrylic acid = 228 degree C, Pori itaconic-acid = 283 degree C, polyacrylic acid = 106 degree C, polyacrylonitrile = 103 degree C, polyacrylic acid 2-ethylhexyl = 70 degree C, polyacrylic acid butyl = -55 degrees C.

[0035] the mean particle diameter of the water-dispersed polymer emulsion in this invention — usually — 0.08–0.5-micrometer 0.03–0.5 micrometers are 0.1–0.4 micrometers still more preferably. When mean particle diameter forms the thick covering film of thickness in less than 0.03 micrometers, the covering film which bulging arises and has smooth nature is not formed. On the other hand, if it exceeds 0.5 micrometers, adhesion with a base material will be inferior and sufficient chipping-proof will not be obtained by it. Here, the mean particle diameter of a water-dispersed polymer emulsion took the number average of 100 particles with the electron microscope, and made it mean particle diameter.

[0036] Next, since the mean particle diameter is large, the **** bulking agent contained in the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention is a bulking agent which gives the byroad of the water in a paint film, and when forming the thick covering film of thickness, it forms the covering film which bulging stops occurring and has sufficient chipping-proof by it. As an example of this **** bulking agent, non-fibrous bulking agents, such as talc, a calcium carbonate, a mica, a kaolin, a barium sulfate, graphite, an aluminum hydroxide, an alumina, ferrous oxide, titanium oxide, a silica, a rubber crumb, a glass flake, and the thing to which a front face uses a silicon dioxide as a principal component by porosity at least, for example, the diatom earth etc., can be mentioned, and these are independent or are used together two or more sorts. The diatom earth and especially an aluminum hydroxide are desirable among these **** bulking agents. About the diatom earth, it is SiO₂. It contains 80% of the weight or more, and is aluminum₂ about an aluminum hydroxide. 3 It contains 80% of the weight or more.

[0037] 10–100 micrometers of mean particle diameter of this **** bulking agent are 15–70 micrometers preferably. In less than 10 micrometers, if the thick covering film of thickness is formed, it will become easy to produce bulging, and if it exceeds 100 micrometers on the other hand, the covering film which the irregularity of the front face of the covering film arises and has smooth nature will not be formed. By using the **** bulking agent which has the mean particle diameter of the above-mentioned range, it becomes possible to attain the purpose of this invention. In addition, it can ask for measurement of the mean particle diameter of a **** bulking agent by the well-known approach.

[0038] the loadings of the **** bulking agent in the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention — the solid content 100 weight section of a water-dispersed polymer emulsion — receiving — the 10 – 400 weight section — desirable — the 15 – 300 weight section — it is the 20 – 250 weight section still more preferably. Under in 10 weight sections, if it becomes easy to generate bulging and the 400 weight sections are exceeded on the other hand when forming the thick covering film of thickness, the covering film which irregularity arises on the front face of the covering film, and has smooth nature in it is not formed, and adhesion with a base material is inferior, and sufficient chipping-proof nature cannot be obtained by it.

[0039] In addition, as for the content of a **** bulking agent, the desirable range changes with the class of **** bulking agent, or classes of water-dispersed polymer emulsion. Hereafter, a desirable content and a desirable content are especially shown about a typical **** bulking agent.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/12/06

**** diatom earth; — desirable — the 10 – 150 weight section — especially — desirable — 10 – 100 weight section **** aluminum-hydroxide; — desirable — the 10 – 200 weight section — especially — desirable — 10 – 150 weight section **** talc; — desirable — the 10 – 200 weight section — especially — desirable — 10 – 180 weight section **** kaolin; — desirable — the 10 – 150 weight section — especially — desirable — the 10 – 100 weight section — the desirable presentation rate of a **** bulking agent is [2 – 80 % of the weight of diatom earth] 98 – 60 % of the weight still more preferably two to 40% of the weight still more preferably 98 – 20 % of the weight of other **** bulking agents. If the **** bulking agent of this presentation rate is used, what was excellent in the purpose of this invention much more will be obtained.

[0040] In addition, the case where the diatom earth and an aluminum hydroxide are used together as a combination of a **** bulking agent as what was most excellent is mentioned. In this case, both operating rate in a **** bulking agent — 10 – 80 % of the weight of diatom earth — desirable — 15 – 70 % of the weight — it is [still more preferably] 70 – 50 % of the weight especially preferably 80 to 40% of the weight still more preferably 85 to 30% of the weight preferably 90 – 20 % of the weight of aluminum hydroxides 30 to 50% of the weight especially preferably 20 to 80% of the weight. As a **** bulking agent, the effectiveness of forming the dispersibility of a water-dispersed polymer emulsion and the thick covering film of thickness is acquired by using the diatom earth and an aluminum hydroxide together.

[0041] Moreover, the solid content concentration of the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention is usually about 65 – 80 % of the weight preferably 60 to 85% of the weight.

[0042] In the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention, the need may be accepted and other bulking agents, such as a **** bulking agent (henceforth a **** bulking agent) besides *) of others [mean particle diameter] other than [said] less than 10 micrometers and a fibrous bulking agent, may contain here, as other less than 10-micrometer **** bulking agents, mean particle diameter can mention clay, a kaolin, talc, a calcium carbonate, the diatom earth, graphite, an alumina, ferrous oxide, titanium oxide, a silica, a rubber crumb, a glass flake, a bentonite, etc., for example, and these is independent — it is — two or more sorts can be mixed and it can use. If other **** bulking agents are made to use together, adhesion with a substrate will improve and nozzle plugging of a spreading machine will decrease at the time of spreading of a chipping-proof [printing type] coating constituent. On the other hand, if there are too many contents, chipping-proof nature will be spoiled. the content of other **** bulking agents in order to fully demonstrate such effectiveness — the solid content 100 weight section of a water-dispersed polymer emulsion — receiving — desirable — the 3 – 300 weight section — further — desirable — the 5 – 200 weight section — it is the 10 – 150 weight section especially preferably.

[0043] Moreover, although the fibrous bulking agent used if needed raises chipping-proof nature, if a content increases too much, it will cause nozzle plugging of a spreading machine at the time of spreading. In order to fully demonstrate the addition effectiveness of a fibrous bulking agent, carbon fiber [not the thing that will be limited especially if it is the thing of a fiber configuration but], rock wool, fibrous potassium titanate, fibrous magnesium sulfate, and eta BAL JAITO, straw SUTONATO, a fibrous barium sulfate, asbestos, pulp, etc. can be mentioned. The content of a fibrous bulking agent is 10 – 80 weight section preferably [it is desirable and] to 5 – 80 weight section and a pan to the solid content 100 weight section of a water-dispersed polymer emulsion. It becomes easy to generate bulging on the covering film which must use many dispersants and water into a constituent and will be formed if this rate may not become what has sufficient chipping-proof nature and the covering film formed exceeds 80 weight sections on the other hand under in 5 weight sections.

[0044] Furthermore, in the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention, organic solvents, such as additives, such as color pigments, such as an additive which has thermosensitive [of a delay coagulant etc.] in addition to the above-mentioned compound, carbon black, and an organic pigment, a rust preventive pigment, a dispersant, a deforming agent, and a thickener, ethylene glycol, propylene glycol, and butyl cellosolve, etc. may contain.

[0045] As an approach of forming the covering film which has chipping-proof nature using the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/12/06

chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention, the constituent of this invention is first applied to coated sides, such as a surface of metal, with air spray equipment or airless spray equipment. Subsequently, for example for 10 – 30 minutes, by carrying out printing desiccation, a constituent is stiffened and the covering film is formed at the temperature of 80–120 degrees C. Thus, even if the formed covering film is the thing of about 100–300-micrometer thin thickness, it has sufficient chipping-proof nature. Moreover, even if it thickens thickness with about 800–1,000 micrometers, the defect phenomenon of bulging of the covering film formed improves sharply. Furthermore, the covering film formed has the large adhesion over a surface of metal or a plastics front face.

[0046]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to these examples. In addition, the section and % are weight criteria among an example.

[0047] the combination formula shown in example 1 table 1 — following — a polyacrylic ester latex (a water-dispersed polymer emulsion —) monomer weight composition: — writing it as "PA latex" butyl acrylate / methyl-methacrylate / ethyl-acrylate / acrylic-acid = 13/5/79/3 and the following for it to be The emulsion 0.5 section which blended the white bulking agent with the hexametaphosphoric acid sodium (dispersant) 1.5 section, deforming agent KM-71[Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, and dimethylpolysiloxane to the solid content 100 section of this latex. The diatom earth [Showa Chemical Industry Co., Ltd. make which is a **** bulking agent while adding the water 10 section and stirring with a mixer, The 900[radio light #50 section, aluminum-hydroxide [Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, The C-325]50 section and the calcium-carbonate [Maruo Calcium Co., Ltd. make and R GCC] 100 section were added gradually, this system was fully stirred, and the chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the coating constituent 1") of this invention was manufactured. The solid content concentration of this constituent was 75%.

[0048] The chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the coating constituent 2") of this invention was manufactured like the example 1 except having replaced with that whose mean particle diameter of the diatom earth is 30 micrometers, and having used the 13-micrometer thing [the Showa Chemical Industry Co., Ltd. make and radio light #100] according to the combination formula shown in example 2 table 1.

[0049] According to the combination formula shown in example 3 table 1, it replaced with that whose mean particle diameter of an aluminum hydroxide is 30 micrometers, the 15-micrometer thing [the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make and C-315] was used, and the chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the coating constituent 3") of this invention was manufactured like the example 1 except having made the amount of the calcium carbonate used into the 150 sections.

[0050] The chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the coating constituent 4") of this invention was manufactured like the example 1 except having replaced with that whose mean particle diameter of a calcium carbonate is 30 micrometers, and having used the 5-micrometer thing [it being written as "2000" the Maruo Calcium Co., Ltd. make, super #2000, and the following] according to the combination formula shown in example 4 table 1.

[0051] It replaces with a polyacrylic ester latex according to the combination formula shown in example 5 table 1. A styrene-butadiene copolymer latex (monomer weight composition: it may be written as "SBR latex" styrene / butadiene / methacrylic-acid / acrylic-acid = 47/50/2/1 and the following) is used. The chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the coating constituent 5") of this invention was manufactured like the example 1 except having made the amount of the aluminum hydroxide used into the 100 sections.

[0052] According to the combination formula shown in example 6 table 1, it replaced with the polyacrylic ester latex and the chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the coating constituent 6") of this invention was manufactured like the example 1 except having used the methyl-methacrylate-butadiene copolymer latex (monomer weight composition: it being called an "MBR latex" methyl-methacrylate / butadiene / methacrylic-acid / acrylic-

acid = 47/50/2/1 and the following).

[0053] As an example 7 **** bulking agent, the chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the coating constituent 7") of this invention was manufactured for the aluminum hydroxide (C-325) with a mean particle diameter of 30 micrometers like the example 1 except **** for the 200 sections.

[0054]

[Table 1]

	T _g ℃	平均 粒子 径 μm	実 施 例						
			1	2	3	4	5	6	7
配合成分 (部)									
PAラテックス	-30	0.25	100	100	100	100	-	-	100
SBRラテックス	-20	0.2	-	-	-	-	100	-	-
MBRラテックス	-18	0.2	-	-	-	-	-	100	-
ヘキサメタリン 酸ナトリウム	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
消泡剤 KM-71	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ダイワシ (#900) * (#100)	-	30	50	-	50	50	50	-	-
水酸化アルミニ ウム: (C-325) * (C-315)	-	13	-	50	-	-	-	-	-
水酸化カルシウム (R GCC) * (#2000)	-	30	50	50	-	50	50	100	200
	-	15	-	-	50	-	-	-	-
	-	15	100	100	150	-	100	100	-
	-	5	-	-	-	100	-	-	-
水	-	-	10	10	15	10	10	15	10
固形分濃度 (%)	-	-	75	75	75	75	75	75	75

[0055] According to the combination formula shown in example of comparison 1 table 2, it replaced with the glass transition temperature of -30 degrees C of a polyacrylic ester latex, and the chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the comparison coating constituent 1") was manufactured like the example 1 except having used the thing with a glass transition temperature of +50 degrees C.

[0056] According to the combination formula shown in example of comparison 2 table 2, the chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the comparison coating constituent 2") was manufactured like the example 1 as a **** bulking agent except having used the 200 sections for the calcium carbonate (super #2000) with a mean particle diameter of 5 micrometers.

[0057] As an example of comparison 3 **** bulking agent, the chipping-proof [printing type] coating constituent (henceforth "the comparison coating constituent 3") of this invention was manufactured like the example 1 except having used the diatom earth (#900) 100 section, the aluminum-hydroxide (C-325) 100 section, and the calcium-carbonate (R GCC) 300 section.

[0058]

[Table 2]

	T g で	平均粒 子径 (μm)	比 較 例		
			1	2	3
配合処方 (部) ポリアクリル酸エステルラテック ス (固形分換算) # #	-30	0.25	-	100	100
	+50	0.25	100	-	-
	-30	0.05	-	-	-
ヘキサメタリン酸ナトリウム (分 散剤)	-	-	1.5	1.5	1.5
KM-71 (潤滑剤)	-	-	0.5	0.5	0.5
ケイソウ土 (#300) 水酸化アルミニウム (C-325) 炭酸カルシウム (R重炭) # (スーパー42000)	-	30	50	-	100
	-	50	50	-	100
	-	15	100	-	300
	-	5	-	200	-
水	-	-	10	10	70
固形分濃度 (%)	-	-	75	75	65

[0059] The example 1 (evaluation of chipping-proof nature) of a trial

Each of the coating constituents 1-7 obtained as mentioned above and the comparison coating constituents 1-3 was applied with airless spray equipment on the terne-sheet plate (steel plate by which lead-tinning processing was carried out). Subsequently, after leaving it for 10 minutes at a room temperature, by carrying out printing desiccation for 20 minutes at 130 more degrees C for 10 minutes by 100 degrees C, each coating constituent was stiffened and the covering film of 100 micrometers of thickness and the covering film of 200 micrometers of thickness were formed in the terne-sheet plate, respectively. About the covering film formed with each coating constituent, chipping-proof nature was evaluated, respectively. As the evaluation approach, first, the pipe made from a vinyl chloride with a bore of 20mm has been arranged so that it may be extended at the include angle of 60 degrees to the terne-sheet plate with which the covering film was formed, and subsequently, M4 nut was continuously dropped on the covering film through the inside of said pipe from height of 2m, and it carried out by measuring the AUW (kg) of M4 nut at the time of exposing the base of a terne-sheet plate. A result is shown in Table 3.

[0060] The example 2 (evaluation of printing nature) of a trial

Spreading and printing desiccation of each coating constituent were performed like the example 1 of a trial, the covering film of 1,000 micrometers of thickness was formed on the terne-sheet plate, and the generating situation of bulging was observed about each covering film. A result is shown in Table 3.

[0061]

[Table 3]

塗料組成物種類	耐チッピング性 M4ナットの総重量 (kg)		剥付性 (磨れの発生 状況) (1,000 μm)
	100 μm	200 μm	
塗料組成物 1	4	20	認められない
塗料組成物 2	3	18	認められない
塗料組成物 3	3	20	認められない
塗料組成物 4	4	25	認められない
塗料組成物 5	5	18	認められない
塗料組成物 6	5	18	認められない
塗料組成物 7	5	22	認められない
比較塗料組成物 1	2.5	15	著しく発生
比較塗料組成物 2	2	15	著しく発生
比較塗料組成物 3	2	8	著しく発生

[0062] Even when the thickness is as thin as 100-200 micrometers, the covering film formed with the coating constituents 1-7 has the outstanding chipping-proof nature, so that clearly from the result of Table 3. Moreover, generating of bulging is not accepted even when the thickness is as thick as 1,000 micrometers. Furthermore, each formed covering film was excellent in smooth nature.

[0063] On the other hand, since the covering film formed with the comparison coating constituent 1 has a glass transition temperature of a polyacrylic ester latex as high as +50 degrees C, it blisters and generating of a crack is accepted notably. The mean particle diameter of a **** bulking agent is an example only using the calcium carbonate (super 2000) which is less than the minimum of this invention, the covering film formed with the comparison coating constituent 2 blisters, and generating of a crack is accepted notably. The covering film formed with the comparison coating constituent 3 is an example for which the addition of a **** bulking agent exceeds the range of this invention, and it blisters, and a crack is accepted notably, and adhesion with a substrate falls, and it is inferior in chipping-proof nature.

[0064]

[Effect of the Invention] According to the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention, the covering film which was excellent in chipping-proof nature can be formed. Moreover, since the formed covering film has sufficient chipping-proof nature even when the thickness is thin, it is desirable also from the field of cost including workability. Moreover, even if it is the case where the thick covering film of thickness is formed, bulging does not occur on the covering film but it becomes what was excellent in smooth nature. Therefore, also in the part to which it is also possible to which to raise chipping-proof nature further, and thickness becomes thick inevitably still like a metal soldering part, it is applicable.

[0065] The covering film formed with the chipping-proof [printing type] coating constituent of this invention can be suitably used as what can protect the front face of a metal or plastics from a chipping effectively, for example, protects the front face and bottom plate of a gas tank of an automobile.

[Translation done.]